## WEST

Generate Collection Print

L11: Entry 99 of 119

File: JPAB

Mar 10, 1992

PUB-NO: JP404074688A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04074688 A TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE: March 10, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

ISHIKAWA, ATSUSHI KAMIYAMA, KENICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KAO CORP

APPL-NO: JP02187091 APPL-DATE: July 17, 1990

US-CL-CURRENT: 428/323

INT-CL (IPC): B41M 5/26; G11B 7/24

#### ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an optical recording medium to which dirt and dust hardly apply and to prevent the occurrence of an error in writing or reading by a method wherein in the optical recording medium on which information can be written or read by a laser light, a layer containing a light transmitting particle having conductive properties is provided on the laser light incident surface of the optical recording medium.

constitution: As conductive light-transmitting\_fine\_particle, indium\_oxide\_can\_be\_exemplified. By adding, mixing, and stirring the conductive light- transmitting fine particle in an inactive organic solvent, such as a silane coupling agent, the silane coupling agent is adsorbed on the surface of the conductive light-transmitting fine particle, and the surface treatment is completed. The particle surface-treated with the silane coupling agent is uniformly mixed with a multifunctional-base acrylic material. This is applied on an optical disk substrate 2 and cured by an ultraviolet radiation or an electron beam. This organic protective film 5 is provided on the laser light incident surface of the optical disk.

COPYRIGHT: (C) 1992, JPO&Japio

## ⑩日本国特許庁(JP)

# @ 公 開 特 許 公 報 (A) 平4-74688

®Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

**69公開 平成4年(1992)3月10日** 

B 41 M 5/26 G 11 B 7/24

A 7215-5D 8305-2H

B 41 M 5/26

W

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

60発明の名称 光記録媒体

②特 願 平2-187091

**20**出 願 平2(1990)7月17日

**向** 杂明者 石 川

篤 栃木

栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽2606 花王株式会社情報科学

研究所内

 栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽2606 花王株式会社情報科学

研究所内

**勿**出願人 花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

個代 理 人 弁理士 宇高 克己

明 和 書

1. 発明の名称 光記録媒体

- 2. 特許請求の範囲
- ① レーザ光による情報の書き込み及び/又は読み取りが可能な光記録媒体であって、レーザ光の 光記録媒体への入射画側には導電性を有する光透 過性粒子を含有する層が構成されてなることを特 徴とする光記録媒体。
- ②」特許請求の範囲第1項記載の光記録媒体において、導電性を有する光透過性粒子を含有する層は、放射線硬化型樹脂が用いられて構成されてなるもの。
- ③ 特許請求の範囲第1項又は第2項記載の光記 録媒体において、導電性を有する光透過性粒子は、 シランカップリング剤及びチタンカップリング剤 の群の中から遠ばれる少なくとも一種のもので表 面処理されてなるもの。
- 3. 発明の詳細な説明 【産業上の利用分野】

本発明は、レーザ光により情報の書き込み及び /又は読み取りが可能な光記録媒体に関するもの である。

#### 【発明の背景】

情報の記録再生方式として、これまで磁気による情報の書き込み及び/又は読み取りを行う方式が広く用いられて来たが、最近に至り、レーザ光等の細かいビームを用いて、高密度の情報の記録並びに再生を行う光記録媒体が提案され、既に一部では実用化されて注目を集めている。この方式によれば、従来の磁気記録再生方式に比較して同一寸法の媒体に数千倍の情報を記録することが可能であり、情報化社会において非常に有用な記録

このような光記録媒体には、光カード、ビデオディスク、デジタルオーディオディスク、大容量 静止画像ファイル用及び大容量コンピュータ用ディスクメモリ等に代表される光ディスクがある。 そして、このような光ディスクといった光記録 媒体の基本構成は、予め記録ピットや案内溝を形 成した基板に反射膜及び/又は記録膜を形成し、 レーザ光を基板の一面側から入射させ、反射膜も しくは記録膜による反射光を受光し、この受光し た光を光電変換素子で変換して情報として再生さ れるのである。

光ディスクの基板には透明なガラスやポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、非晶質ポリオレフィン等のプラスチックが使用されており、 記録膜や反射膜としては記録再生方式に応じ種々の膜材料や膜構成が提案されている。

ところで、光ディスクの基版としてガラスは非常に硬く、傷つきにくい材料ではあるが、この為記録ピットや案内消等の形成が困難である。 尚、ガラス基板に直接消等を形成するエッチング法や、ガラス基板にフォトポリマーをコーティングし、型に押し付けて消等を形成する 2 P 法が提案されているものの、これらの方法は量産性に欠ける。

一方、プラスチックはマスタリング工程を経て スタンパを作ってしまえば、このスタンパを基に して射出成型により大量に生産できる利点を有し

て基板の射出成形段階で基板中に帯電防止剤を混 入したり、第2の手段として導電性膜の形成で帯 電防止機能を持たせたり、第3の手段として上記 有機保護膜に界面活性剤や金属あるいはカーボン 等の導電性材料を添加したりする方法が考慮され る。

しかしながら、第1の方法は、記録際、反射際との患者性や膜窩食の問題があり、未だ十分ではなく、又、第2の方法の光ディスク基板表面に導電性膜を形成する場合、傷発生の問題が起きる。さらに、第3の方法の有機保護膜への薄電性対射による光学特性の劣化や新たなゴミの発生要因といった問題が起こり、例えば有機保護膜に界面活性剤を混合した場合、高温条件下での耐久性テストでも判るように、界面活性剤がマイナス要因となり、基板が曇ってしまうという問題がある。

### 【発明の開示】

本発明の第1の目的は、傷が付きにくく、 き 込み及び/又は読み取りにエラーが起きにくい光

- ている。

しかしながら、このプラスチックはガラスに比べ柔らかい為、傷つき易く、記録膜や反射膜の形成後、基板表面に保護膜を形成し、表面硬度を高くする必要があると言われている。

すなわち、光ディスクへの情報の書き込み及び /又は読み取りを行う場合、レーザ光の光ディス クへの入射面側に傷などの損傷があるとエラーの 原因となる。

そこで、かかるプラスチックを基板として用いた場合、例えば紫外線硬化樹脂をスピンコータ法等で塗布し、硬化させ、比較的硬度の高い透明な有機保護膜を形成したり、透明な傷つきにくいフィルムを貼り合わせたりして傷付きを防止している。

又、光ディスクへの情報の書き込み及び/又は 読み取りを行う場合、レーザ光の光ディスクへの 入射面側に塵や埃などが存在すると、これ、また エラーの原因となる。

この内や埃の問題に関しては、第1の手段とし

記録媒体を提供することである。

本発明の第2の目的は、塵や埃が付きにくく、 書き込み及び/又は読み取りにエラーが起きにく い光記録媒体を提供することである。

本発明の第3の目的は、生産性が高い光記録媒 体を提供することである。

上記本発明の目的は、レーザ光による情報の書き込み及び/又は読み取りが可能な光記録媒体であって、レーザ光の光記録媒体への入射面側には 源電性を有する光透過性粒子を含有する層が構成 されてなることを特徴とする光記録媒体によって 途成される。

尚、この光記録媒体において、導電性を有する 光透過性粒子を含有する層は放射線硬化型樹脂が 用いられて構成されてなるものが好ましく、又、 導電性を有する光透過性粒子はシランカップリン グ剤及びチタンカップリング剤の群の中から選ば れる少なくとも一種のもので表面処理されてなる ことが好ましい。

すなわち、本発明者は、上記の問題点、特に傷

付きの解決手段として、有機保護膜の構成に着目 したのである。

傷付きによる光記録媒体(光ディスク)基板の 損傷は材料であるブラスチックの硬度に依存する。 通常、光ディスク基板用のブラスチック原料はポ リメチルメタクリレート、ポリカーポネート、ポ リオレフィン等の熱可塑性樹脂が用いられており、 硬度はあまり高くない。さらに、射出成型性や腹 屈折等の基板の光学特性を考慮して、原料樹脂の 分子量は比較的低いものが用いられており、この 為ますます硬度は低くなっている。従って、通常 のブラスチック製の光ディスク基板の表面は比較 的傷つき易いのである。

ところで、基板の傷付き防止の為に、射出成型 以外の方法を採用したり、原料樹脂を変更するこ は、光ディスク基板としての特性を維持する上で 非常に困難であることが判明して来た。

そこで、基板のレーザ光の入射面側に有機保護 膜を形成する技術を検討してみた。

その結果、この有機保護膜としては、すなわち

ート、ポリエチレングリコールジアクリレートなどの二官能アクレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールへキサアクリレートなどの多官能アクリレートであるアクリル酸エステルのモノマー、ポリウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリオールアクリレート等の中から選ばれる一種以上のモノマー又はポリマーを適宜用いて構成したアクリル系の有機保護膜がレーザ光の光ディスクへの入射面側に設けられていると、上記の目的が効果的に達成される。

尚、上記アクリル系材料としてはアクリレート 系のものしか挙げなかったが、メタクリレート系 のものも含まれる。さらに、アクリル酸エステル モノマーに関しては、カブロラクタム、エチレン オキサイド、プロピレンオキサイド等を付加した ものであっても良い。

又、有機保護膜の擦傷性向上には、放射線によ

文夫で硬い膜を形成し、傷つき防止機能を持たせる為には、有機保護膜材料の弾性率を上げ、架橋 密度を上げることが重要で、具体的には三次元網目構造を有するような有機保護膜を形成すれば良いことが判って来た。

そして、さらに研究を進めて行った結果、このような保護膜形成材料としては多官能のエポキシ 系材料、アクリル系材料、不飽和ポリエステルな どの種々の材料が考えられるが、中でも硬化方法 の簡便さからアクリル系材料を用いて有機保護膜 を構成するのが好ましい。

例えば、エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、 n ーブチルアクリレート、 へキシルアクリレート、 2 ーエチルヘキシルアクリレート、 フェニルアクリレート、 フェニルセロソルプアクリレート、 イソボルニルアクリレート、 ジンクロペンタジエンオキシエチルアクリレート などの単官能アクリレート、 ジエチレングリコールジアクリレート、 ネオペンチルグリコールジアクリレート、 1 、 6 ーヘキサンジオールジアクリレ

る硬化後の架橋密度を上げられ、三次元網目構造 となりやすい多官能のアクリレートをベースにし たものが好ましい。そして、粘度調整や膜の密着 性等の特性を考慮して各種アクリレートが混合さ れる。

腹や埃の付着による書き込み及び/又は読み取り時のエラー発生の原因は、帯でによるところが大きく、この問題も前記傷付き防止と同時に解決する為に鋭意検討した結果、上記の例えばアクリル系材料に帯電防止機能を有する導電性の光透過性微粒子を混合し、例えば繁外線や電子線といった放射線により硬化させれば、静電気による塵や埃などの付着も防止できることが見出された。

商、このような事電性の光透過性微粒子として は、例えば酸化インジウム、酸化インジウムスズ、 酸化スズ、酸化スズアンチモン、酸化スズカドミ ウム、ファ化酸化スズ、酸化亜鉛、酸化亜鉛アル ミニウム等が挙げられる。

上記のような微粒子をアクリル系材料に混合し た場合、微粒子の凝集や沈降の現象が起き易いの で、シランカップング剤やチタンカップリング剤 により微粒子を表面処理しておくことが好ましい。 このようなシランカップリング剤としては、ァ - (2-アミノエチル) アミノブロピルトリメト キシシラン、ァー (2 - アミノエチル) アミノブ ロピルメチルジメトキシシラン、ァーメタクリロ キシプロピルトリメトキシシラン、ァーグリシド キシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメ トキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ァー アニリノプロピルトリメトキシシラン、ビニルト リメトキシシラン等が挙げられ、又、チタンカッ プリング割としてはテトラーュープロポキシチタ ン、テトラーnープトキシチタン、チタニウムス テアレート、イソプロピルトリメチルメタクリル チタネート、ジメタクリルエチレンチタネート、 イソプロピルトリアクリルチタネート、イソプロ ピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピル トリステアロイルチタネート等が挙げられる。

そして、このようなシランカップング剤やチタ ンカップリング剤が添加されてなるペンゼン、ト

の点から考慮すれば専電性の光透過性微粒子は多い方が好ましく、しかしながら均一分散の点から 考慮すれば多くない方が好ましく、このような点 から約20~50重量%程度が好ましい。

そして、上記のように構成されてなる本発明の 光記録媒体は、傷が付きにくく、かつ、塵や埃が 付きにくく、書き込み及びプ又は彼み取りにエラー ーが起きにくいものであり、さらにこの光記録媒 体は生産性良く得られるものである。

#### 【実施例1】

第1図は、本発明に係る光記録媒体の1実施例 を示す概略断面図である。

同図中、1 は記録ピットや案内簿、2 は記録ピットや案内簿1を形成した基板、3 は反射膜又は記録膜、4 は保護膜、5 は本発明の特長を持たらす有機保護膜であり、レーザ光を基板2の上側から入射させ、反射膜もしくは記録膜3 による反射光を受光し、この受光した光を光電変換業子で変換して情報として再生されるように構成されたものである。

ルエン、キシレン、メチルエチルケトン等の不活性な有機溶媒の中に、上記 電性の光透過性微粒子を添加、混合、撹拌することにより、導電性の光透過性微粒子表面にシランカップング剤やチタンカップリング剤が吸着し、表面処理は完了する。 尚、シランカップング剤やチタンカップリング剤の使用量は、導電性の光透過性微粒子100重量 部に対して約1~10重量部の程度である。

このカップリング剤により表面処理された微粒子を、多官能ベースのアクリル系材料と均一に混合し、スピンコータ法などによって光ディスク基板上に堕布し、業外線や電子線で硬化させれば、本発明になる光記線媒体が得られる。

紫外線硬化の場合には、1-ヒドロキシシクロ ヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、アセ トフェノン、ベンゾインエチルエーテル等の光重 合開始剤を添加しておく。

尚、 導電性の光透過性微粒子がアクリル系材料のような有機樹脂材料中に含有される割合については10~70重量%程度であり、帯電防止特性

尚、記録膜3は、追記型ディスク用には、例えばフタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、ナフトキノン系色素、フントラキノン系色素、ベンゼンジチオール金属錯体系色素など半導体レーザの発振波長領域に吸収能と反射特性を有する色素を、基板材料を溶解しない溶媒に溶解し塗布するか、あるいは蒸着させ、適常20~500nmの厚さの薄膜を形成させることで構成できる。

この場合、色素と共に可溶の樹脂成分を混合使用してもよく、又、異なる種類の色素薄膜を積層してもよい。

審換可能型ディスクでは、SiN、AIN、SiOx等の誘電体膜を10~200nmの厚さに形成後Tb FeCo等の希土類遷移金属薄膜を20~100nm の厚さ形成させ、さらに保護膜としてSiN、AIN、SiOx等を20~100nmの厚さにスパッタリング等の方法で形成させる。

上配の 成は、一般的な光磁気記録媒体のものであり、直線偏光のレーザを入射させ、その時の

カー回転角を利用して 報を 込又は読み取るものである。

又、反射膜は、例えばアルミニウム材料などを 蒸着させることで構成できる。

この光記録媒体の基板2の有機保護膜5は以下の工程により作製された。

すなわち、紫外線硬化ハードコート剤(大日本インキ化学工業(料製EX-704)70重量部と 沈降防止処理した酸化スズアンチモン微粒子30 重量部とを均一に混合し、スピンコータ法により 所定厚塗布し、その後紫外線照射を行った。尚、 ハードコート剤には光重合開始剤及び光増密剤が 含まれているから新たな添加はしない。

このようにして構成された光ディスクの特性を調べる為、有機保護膜 5 と同じ構成の有機保護膜を10μm厚設けたポリカーボネート基板の引っ援きテストをスチールウールで行ったが、基板材料であるポリカーボネートを直接擦るのに比べ、引っ握き傷は著しく少なかった。

又、塵や埃の付着性を示す帯電防止特性を調べ

部とを均一に混合し、実施例1と同様にして行っ

引っ掻きテスト、塵や埃の付着性を示す帯電防止特性及び光透過率の特性は、実施例1の場合と 同様優れたものであった。

#### 【実施例3】

実施例 2 において、 r ーー(-2 ーアミノエチル)ーアミノプロピルトリエトキンシランの代わりに、テトラーiープロボキシチタンを 3 重量部用いてチタンカップリング処理した酸化スズ微粒子 3 5 重量部と、実施例 2 の紫外線硬化型樹脂 6 5 重量部とを均一に混合し、実施例 2 と同様にして行った。

引っ揺きテスト、塵や埃の付着性を示す帯電防止特性及び光透過率の特性は、実施例2の場合と 同様優れたものであった。

#### 【効果】

本発明に係る光記録媒体は、レーザ光による 報の き込み及び/又は読み取りが可能な光記録 健体であって、レーザ光の光記録媒体への入射面 る為、表面電気抵抗を測定したところ、本実施例のものは酸化スズアンチモン微粒子を混合させずに繋外線硬化ハードコート剤(EX-704)のみを墜布して有機保護膜を形成したものに比べて、一段と表面電気抵抗値が低く、塵や埃の付着しにくいものであった。

さらに、光透過率も良いものであった。

#### 【実施例2】

実施例1における有機保護膜5の構成材料として、次のものを用いた。

ペンタエリストールトリアクリレート40重量部、トリメチロールプロパン35重量部、ウレタンアクリレート10重量部、ジエチレングリコールジアクリレート12重量部と光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3%を混合し、紫外線硬化型の樹脂を調整する。

そして、 r - (2-アミノエチル) アミノプロ ピルトリエトキシシラン 3 重量部を用いてシラン カップリング処理した酸化インジウムスズ微粒子 2 0 重量部と、前記の紫外線硬化型樹脂 8 0 重量

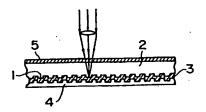
側には導電性を有する光透過性粒子を含有する層 が構成されてなるので、書き込み及び/又は読み 取り時に発生するエラーの原因である傷付きや、 埃、塵の付着を効果的に防止でき、かつ、薄電性 を有する層は透明性に優れており、高品質の光記 盤媒体を生産性良く提供できる特長を有する。

#### --4----図.面.の.筒.単な.説.明...

第1図は、本発明に係る光記録媒体の1実施例の断面機略図である。

- 1…記録ピット、2…基板、
- 3 …反射膜又は記録膜、 4 …保護膜、
- 5 …有機保護膜。

特許出職人 花王株式会社代理人 字 高 克 己



第 | 図